

4/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014914262 **Image available**
WPI Acc No: 2002-734969/*200280*

XRAM Acc No: C02-208130

New heterocyclic hydrazones useful as developers in oxidation dye compositions for dyeing keratinic fibers, e.g. human hair

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: DAVID H; VIDAL L

Number of Countries: 100 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------------|------|----------|--------------|------|----------|----------|
| <u>FR 2822062</u> | A1 | 20020920 | FR 20013538 | A | 20010315 | 200280 B |
| WO 200274268 | A2 | 20020926 | WO 2002FR857 | A | 20020311 | 200280 |

Priority Applications (No Type Date): FR 20013538 A 20010315

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2822062 A1 32 A61K-007/13

WO 200274268 A2 F A61K-007/13

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA
CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL

IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO
NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN

YU

ZA ZM ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR
IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW

Abstract (Basic): *FR 2822062* A1

NOVELTY - Heterocyclic hydrazones (I) are new.

DETAILED DESCRIPTION - Heterocyclic hydrazones of formula (I) and

their salts are new;

X=S or NR3;

Y=N or CR2;

Z'=N or CR4;

A=H or an acyl, 1-4C alkylsulfonyl or aryl sulfonyl group

optionally substituted by Me, 1-2C alkoxy or COOH;

R1=1-11C carbon chain, optionally containing one or more double and/or triple bonds, optionally forming a 3- to 6-membered alicyclic or aromatic ring, in which one or more C atoms (except the one bonded to

N) are optionally replaced by O, N, halogen (sic), S or SO₂, provided that R₁ has no peroxy, diazo, nitro or nitroso groups;

R₂-R₄=H or 1-12C alkyl or alkenyl groups, optionally forming a 3-to 6-membered alicyclic or aromatic ring, in which one or more C atoms are optionally replaced by O, N, S or SO₂;

provided that X is S and Y is CR₂ when Z is N.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a composition for dyeing keratinic fibers, comprising at least one developer of formula (I) and at least one coupler;

(2) a method for oxidation dyeing of keratinic fibers, comprising applying the composition of (1) to the fibers and developing the color with an oxidizing agent;

(3) a kit comprising the composition of (1) in one compartment and an oxidizing agent in another compartment;

(4) a colored product obtainable by reacting at least one compound (I) and a coupler and at least one oxidizing agent.

USE - (I) are useful as developers in oxidation dye compositions for dyeing keratinic fibers, e.g. human hair.

pp; 32 DwgNo 0/0

Title Terms: NEW; HETEROCYCLE; USEFUL; DEVELOP; OXIDATION; DYE; COMPOSITION

; DYE; KERATINOUS; FIBRE; HUMAN; HAIR

Derwent Class: D21; E13; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): C07D-233/88; C07D-249/14; C07D-277/50; C07D-285/08; C07D-285/125; C09B-026/02

File Segment: CPI



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser qu'pour les
commandes de reproduction)

2 822 062

(21) N° d'enregistrement national :

01 03538

(51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/13, C 07 D 233/88, 277/50, 249/14, 285/08,
285/125

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 15.03.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.09.02 Bulletin 02/38.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : VIDAL LAURENT et DAVID HERVE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) NOUVELLES COMPOSITIONS TINTORIALES POUR LA TEINTURE DE FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT A TITRE DE BASE D'OXYDATION DES COMPOSÉS HYDRAZONE HETEROCYCLIQUES A 5
CHAINONS.

(57) L'invention a pour objet une nouvelle composition utile
pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques, en
particulier des cheveux humains comprenant à titre de base
d'oxydation au moins un composé du type hydrazone hété-
rocyclique à 5 chaînons et au moins un coupleur ainsi que
le procédé de teinture les mettant en oeuvre. L'invention a
aussi pour objet de nouveaux composés hydrazone hétéro-
cycliques à 5 chaînons.

FR 2 822 062 - A1



**NOUVELLES COMPOSITIONS TINCTORIALES POUR LA TEINTURE DE FIBRES
KERATINIQUES COMPRENANT A TITRE DE BASE D'OXYDATION DES
COMPOSES HYDRAZONE HETERO CYCLIQUES A 5 CHAINONS**

L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale utile pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains comprenant à titre de base d'oxydation au moins un composé hydrazone hétérocyclique à 5 chaînons ainsi que le procédé de teinture les mettant en œuvre. L'invention a aussi pour objet de nouveaux composés hydrazone hétérocycliques à 5 chaînons.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylénediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui est en général différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

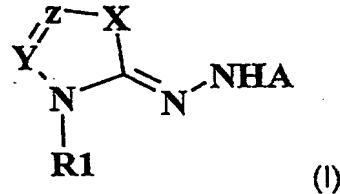
Il est déjà connu d'utiliser des composés hydrazones en particulier pour la réalisation de composition pour la teinture de fibres kératiniques. Par exemple, la

demande de brevet FR1599968 au nom de THERACHEMIE et la demande de brevet DE1922400 au nom de HENKEL décrivent de telles compositions. Ces compositions ne sont cependant pas totalement satisfaisantes, en particulier, elles ne sont pas totalement satisfaisantes au niveau de la brillance et de la puissance de la couleur
5 obtenue.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients de celles de la technique antérieure. En particulier, le but de la présente invention est de fournir des compositions pour la teinture de fibres kératiniques par oxydation qui présentent des teintures brillantes
10 puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale pour la teinture de fibres kératiniques comprenant dans un milieu approprié à la teinture de ces fibres,

- 15 • à titré de base d'oxydation, au moins un composé du type hydrazone de formule (I) suivante ou le sel d'addition avec un acide ou une base correspondant.



dans laquelle

- X représente un atome de soufre ou NR₃, Y représente un atome d'azote ou CR₂, et Z représente un atome d'azote ou CR₄;
- A représente un atome d'hydrogène ; un radical acyle, un radical alkylsulfonyle en C₁-C₄ ou un radical arylsulfonyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par un méthyl, un alkoxy en C₁-C₂ ou un carboxy,
- R₁ et R₃ représentent, chacun séparément, une chaîne carbonée en C₁-C₁₁, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée, pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, éventuellement aromatique, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogène ou de soufre, par un groupe SO₂ à l'exception du carbone lié directement à l'atome d'azote

ou de carbone du cycle; les radicaux R₁ et R₃ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso;

- R₂ et R₄ représentent, chacun séparément un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié, pouvant former un cycle carboné ayant de 3 à 6 chaînons, éventuellement aromatique, un ou plusieurs atomes de carbone des radicaux alkyle ou alcényle pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupement SO₂, ou par un halogène,

avec les conditions suivantes

- 10 - lorsque X = NR₃ ou S et Z = CR₄ alors Y = CR₂ ou N,
 - lorsque Z = N, alors X = S et Y = CR₂,

et

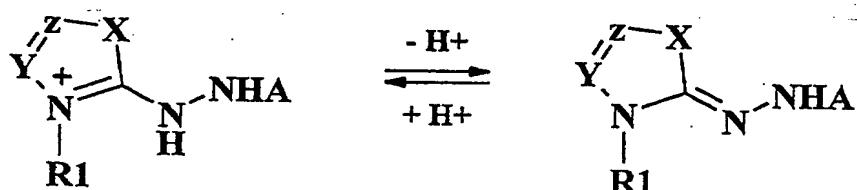
- au moins un coupleur ou le sel d'addition avec un acide correspondant.

Dans les définitions ci-dessus, sauf autre indication, les radicaux ou groupes alkyle sont linéaires ou ramifiés et comprennent, de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone. Un alcoxy est O-alkyle.

Un radical alkylsulfonyle est un radical Alk-SO₂⁻, un radical arylsulfonyle est un radical Ar-SO₂⁻, un radical alkylsulfoxyde est un radical Alk-SO⁻, un radical arylsulfoxyde est un radical Ar-SO⁻.

20 Un radical aryle est par exemple un groupe phényle, naphtyl, de préférence phényle.

Selon le pH de la composition, il peut exister dans le milieu un équilibre acido-basique entre la formule (I') et la formule (I) ci-dessous.



25

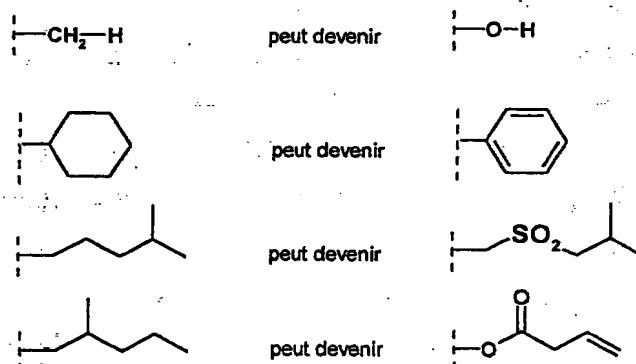
(I')

(I)

L'objet de la présente invention porte sur les compositions contenant l'une et/ou l'autre des formes tautomères de formules (I) et (I'). Cependant, par souci de clarté, on se limitera dans ce qui suit à la description de composés de formule (I), cet enseignement étant directement transposable aux composés de formule (I').

5 Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué qu'un ou plusieurs des atomes de carbone des radicaux R_1 et R_3 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogène ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et/ou que les radicaux R_1 et R_3 peuvent contenir une ou plusieurs liaisons doubles, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :

10



Parmi les radicaux R_1 et R_3 définis ci-dessus, on préfère les radicaux choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un ou plusiers substituants hydroxy, amino éventuellement substitué, carboxyl ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , alkoxy en C_1 - C_4 , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C_1 - C_4 , carboxy ou sulfonyle ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , alkoxy en C_1 - C_4 , amino, trifluorométhyle ; un radical alkylamino en C_1 - C_4 ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical $(\text{CH}_2)_p\text{-T-(CH}_2)_q\text{-VR}'$ où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NHR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle.

25 Lorsque R_1 et/ou R_3 est substitué par un atome d'halogène, cet atome est de préférence le chlore, le brome ou le fluor.

Parmi les radicaux R₁ et R₃ de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux méthyle ; éthyle ; isopropyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; 2-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 4-méthoxyphényle ; 2-hydroxyphényle ; 3-hydroxyphényle ; 4-hydroxyphényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridyle, imidazolyle, pyrimidinyle. Plus particulièrement, les radicaux R₁ et R₃ sont choisis parmi les groupes méthyle ; éthyle ; phényle ; 2-méthoxyphényl ; 2-hydroxyphényl ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyéthyle.

Lorsqu'il est indiqué pour R₂ et R₄ qu'un ou plusieurs des atomes les constituants peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogène ou de soufre, ou par un groupement SO₂, cela signifie que l'on peut faire les transformations décrites précédemment pour R₁. Dans le cas de R₂ et R₄, l'halogène est de préférence choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

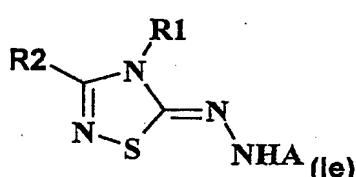
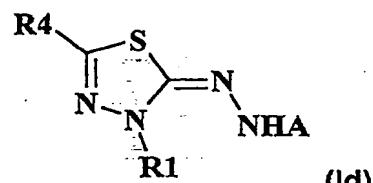
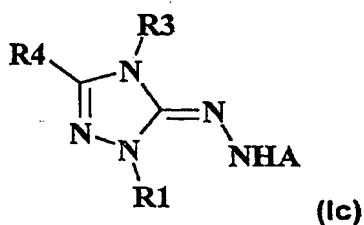
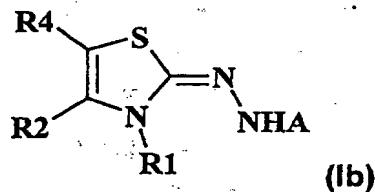
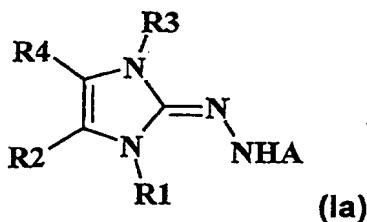
Les radicaux R₂ et R₄ de la formule (I) préférés sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ; un radical alkyle substitué par un hydroxy, amino ou un halogène comme hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle trifluorométhyle ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, hydroxy, amino, alcoxy, carboxyl, trifluorométhyle, sulfonique ; les radicaux benzyle et les benzyles substitués par un alcoxy, par exemple méthoxy, ou hydroxy notamment 2-méthoxybenzyle, 3-méthoxybenzyle, 4-méthoxybenzyle, 2-hydroxybenzyle, 3-hydroxybenzyle, 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle ; un radical alcoxy comme méthoxy ou éthoxy ; un radical phosphonyle ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical sulfonamide ; un radical uréido ; un radical sulfonylamino.

Les radicaux R₂ et R₄ préférés sont l'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle ; un radical alkyle substitué choisi parmi trifluorométhyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; le benzyle ; un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; 2-méthoxybenzyle ; 4-méthoxybenzyle ; 2-

hydroxybenzyle ; 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle ; un radical méthoxy ; un radical acyle ; un radical amino. Plus particulièrement, les radicaux R₂ et R₄ sont choisis parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; trifluorométhyle ; phényle ; pyrrolidinyle ; méthoxy ; amino.

5 Parmi les radicaux A de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis parmi l'hydrogène ; un radical acyle ; un radical méthylsulfonyle ; un radical phénylsulfonyle ; un radical toluylsulfonyle. Plus particulièrement, le radical A est l'hydrogène.

10 Selon des modes de réalisation particuliers, le composé de formule (I) présente l'une des formules suivantes :



dans lesquelles R₁, R₂, R₃, R₄ et A sont tels que définis précédemment.

15 A titre d'exemple de composés de formule (Ia), appelés (1-R₁-3R₂-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone, on peut citer:

- (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; (1,3-dihydroxyethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; (1,3-diaminoethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-méthoxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-pyrrolidino-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ;

(4-carboxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-phényl-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-amino-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone

- N-acetyl (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (1,3-dihydroxyethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (1,3-diaminoethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-méthoxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-pyrrolidino -1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-carboxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-phényl-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-amino-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone
- N-formyl (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (1,3-dihydroxyethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (1,3-diaminoethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-méthoxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-pyrrolidino -1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-carboxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-phényl-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-amino-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone
- Acide N-methanesulfonique (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (1,3-dihydroxyethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (1,3-diaminoethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-méthoxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-pyrrolidino -1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-carboxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-phényl-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-amino-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone.
- Acide N-phenylsulfonique (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (1,3-dihydroxyethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (1,3-diaminoethyl-1,3-dihydro-

- imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-méthoxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4- pyrrolidino -1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-carboxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-phényl-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone ;
 5 Acide N- phenylsulfonique (4-amino-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone.

A titre d'exemple de composés de formule (Ib), appelés les (3R1-3H-thiazol-2-ylidene)-hydrazone, on peut citer:

- 10 • (3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-hydroxyethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-aminoethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4- pyrrolidino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-carboxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-phényl-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-amino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone
 15 • N-acetyl (3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (3-hydroxyethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (3-aminoethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-carboxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-phényl-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-amino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone
 20 • N-formyl (3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (3-hydroxyethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (3-aminoethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ;
 25 N-formyl (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-carboxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-phényl-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-amino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone
 • Acide N-methanesulfonique (3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ;
 30 Acide N- methanesulfonique (3-hydroxyethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- methanesulfonique (3-aminoethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- methanesulfonique (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-

methanesulfonique (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-carboxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-phényl-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-amino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone.

- 5 • Acide N-phenylsulfonique (3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (4-tbutyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-hydroxyethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (3-aminoethyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4- pyrrolidino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-carboxy-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-phényl-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N- phenylsulfonique (4-amino-3-methyl-3H-thiazol-2-ylidène)-hydrazone.

A titre d'exemple de composés de formule (Ic), appelés les (2-R1-4-R3-2,4-dihydro-triazol-3-ylidene)-hydrazone, on peut citer:

- 15 • (2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; (2,4-dihydroxyethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; -(2,4-diaminoethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; (5- pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone
- 20 • N-acetyl (2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (2,4-dihydroxyethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (2,4-diaminoethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5- pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone
- 25 • N-formyl (2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (2,4-dihydroxyethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (2,4-diaminoethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5- pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone
- 30 • N-formyl (2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (2,4-dihydroxyethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (2,4-diaminoethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5- pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone

diaminoethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone

- Acide N-methanesulfonique (2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (2,4-dihydroxyethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (2,4-diaminoethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ;
- 15 Acide N-methanesulfonique (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone.
- Acide N-phenylsulfonique (2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (2,4-dihydroxyethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (2,4-(2-amino-ethyl)-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-méthoxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-pyrrolidino -2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-carboxy-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-phényl-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone ;
- 20 25 Acide N-phenylsulfonique (5-amino-2,4-dimethyl-2,4-dihydro-triazol-3-ylidène)-hydrazone.

A titre d'exemple de composés de formule (Id), appelé les (3-R1-3H-thiadiazol-2-ylidene)-hydrazone, on peut citer

- (3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-hydroxyethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-aminoethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (5-méthoxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (5-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (5-carboxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (5-(4'-

fluorosulfonyl)phényl-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (5-amino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone

- N-acetyl (3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (3-hydroxyéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (3-aminoéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-méthoxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-pyrrolidino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-carboxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-phényl-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (5-amino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.
- N-formyl (3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (3-hydroxyéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (3-aminoéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-méthoxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-pyrrolidino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-carboxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-phényl-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (5-amino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.
- Acide N-methanesulfonique (3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (3-hydroxyéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (3-aminoéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-méthoxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-pyrrolidino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-carboxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-phényl-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (5-amino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.
- Acide N-phenylsulfonique (3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (3-hydroxyéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (3-aminoéthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-méthoxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-pyrrolidino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-carboxy-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-phényl-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (5-amino-3-méthyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.

A titre de composés de formul (Ie), appelés les (3-R3-3H-thiadiazol-2-ylidene)-hydrazone, on peut citer:

- (3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-hydroxyethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (3-aminoethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-carboxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; (4-amino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone
- N-acetyl (3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (3-hydroxyethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (3-aminoethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-carboxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-phényl-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-acetyl (4-amino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.
- N-formyl (3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (3-hydroxyethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (3-aminoethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-carboxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-phényl-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; N-formyl (4-amino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.
- Acide N-methanesulfonique (3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (3-hydroxyethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (3-aminoethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-carboxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-phényl-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-methanesulfonique (4-amino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.
- Acide N-phenylsulfonique (3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (3-hydroxyethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (3-aminoethyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-

phenylsulfonique (4-méthoxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (4-pyrrolidino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (4-carboxy-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (4-phényl-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone ; Acide N-phenylsulfonique (4-amino-3-methyl-3H-thiadiazol-2-ylidène)-hydrazone.

Les composés de formules (I) utiles dans la composition de la présente invention peuvent être obtenus à partir des procédés de préparation décrits par exemple dans les publications de Manecke G., Kautz J. ; *Tetrahedron Lett.*, 1972, 7, 629-632, *Chemical Abstracts*, 1961, 55, 4537F, et Hunig S., Muller F. ; *Liebigs Ann. Chem.*, BD609, 1957, 160-170.

Le coupleur utile dans la composition de la présente invention est un coupleur conventionnellement utilisé pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les métaminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Parmi les coupleurs hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-

2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

Dans la composition de la présente invention, le ou les composés de formule (I) sont chacun présents de préférence en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, plus préférentiellement entre 0,005 et 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale et le ou les coupleurs sont présents en quantité de préférence comprise entre 0,001 et 10 %, plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

La composition selon la présente invention peut de plus comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles différentes des bases d'oxydation de formule (I). Ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyoxy paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthyoxy paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyoxy paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl

paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

5 Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phén oxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 15 Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

25 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 35 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-

diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, la base additionnelle est présente en quantité de préférence comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 %.

D'une manière générale, les acides permettant de former le sel d'addition avec un acide utilisable dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention pour les bases d'oxydation et les coupleurs sont notamment choisis les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide

orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Les sels d'addition utilisables dans le cadre de l'invention sont par exemple choisis parmi les sels d'addition avec la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthéniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

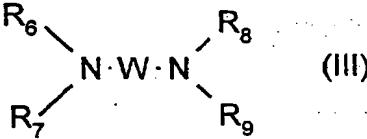
Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent

oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention sur les fibres.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les systèmes d'oxydations enzymatiques.

Les systèmes d'oxydations enzymatiques sont par exemple choisis parmi les peroxydases, le cas échéant en présence d'au moins un donneur pour ces peroxydases, les oxydoréductases à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ces oxydoréductases, et les oxydoréductases à 4 électrons.

A titre d'oxydoréductases à 2 électrons, on peut citer les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactate oxydases, les pyruvate oxydases et les uricases. A titre d'oxydoréductases à 4 électrons, on peut citer les laccases, les tyrosinases, les catéchol oxydases et les polyphénol oxydases. A titre de peroxydases, on peut citer les NADH peroxydases, les acides gras peroxydases, les NADPH peroxydases, les cytochrome C peroxydase, les glutathion peroxydases, les catalases et les peroxydases simplex.

Le peroxyde d'hydrogène et les systèmes d'oxydations enzymatiques sont particulièrement préférés.

La composition oxydante contenant l'agent oxydant peut renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et

encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut 5 se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition 10 tinctoriale définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

L'invention a également pour objet le produit coloré résultant de la réaction 15 d'au moins un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus avec un coupleur en présence d'au moins un agent oxydant tel que défini précédemment.

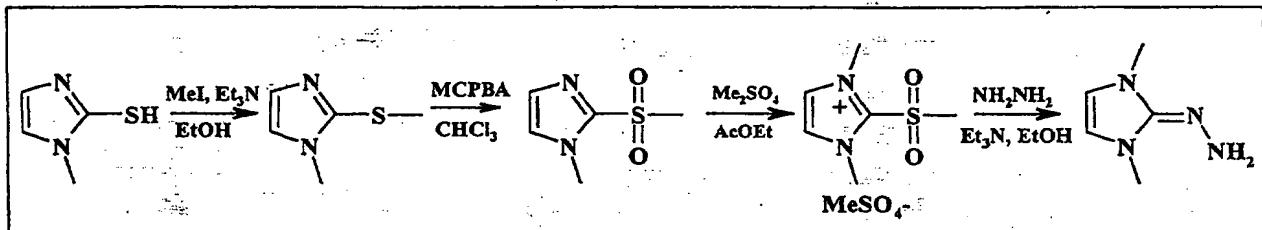
Ces produits colorés peuvent notamment se présenter sous la forme de pigments et être utilisés à titre de colorant direct pour la teinture directe des cheveux ou bien encore être incorporés dans des produits cosmétiques tels que par exemple 20 dans des produits de maquillage.

La présente invention a enfin pour objet des composés nouveaux de formules (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) et (Ie) telles que définis précédemment.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLESEXEMPLES DE SYNTHESEI. Synthèse du (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone

5

**Etape n°1 : Préparation du 2-méthylthio-1-méthylimidazole**

- 10 Dans un ballon, on a introduit 11,4 g de 2-mercaptop-1-méthylimidazole (0,1 mol), 6,85 ml d'iodure de méthyle (0,11 mol), 16,86 ml de triéthylamine et 50 ml d'éthanol. Le mélange homogène à l'origine a été laissé à 45°C pendant 1,5 heure. Le milieu réactionnel est alors concentré puis repris à l'eau et extrait avec de l'acétate d'éthyle. Après séchage sur sulfate de sodium, filtration et concentration de la phase organique, 15 6,48 g d'une huile jaune orangée pure est obtenue (rendement 51%).

L'analyse RMN ¹H (CDCl₃, d₃, 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 7,06 (d, J = 1,3 Hz, 1H) ; 6,92 (d, J = 1,3 Hz, 1H) ; 3,6 (s, 3H) ; 2,6 (s, 3H).

- 20 L'analyse RMN ¹³C (DMSO, d₆, 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 128,8 ; 122,7 ; 32,50 ; 15,51

L'analyse en FIA/ESI^{+/}/MS conforme au produit attendu était la suivante : M/Z : 129 (M+H)⁺

25

Etape n°2 : Préparation du 2-méthysulfonyl-1-méthylimidazole

- Dans un ballon, on a introduit 2 g de 2-méthylthio-1-méthylimidazole (0,0156 mol), 9,35 g de acide métachloroperoxybenzoïque 70-75 % (0,039 mol), 50 ml de chloroforme. Le mélange homogène à l'origine a été mis à 0°C puis laissé à TA

pendant 8 heures. Au milieu réactionnel est ajoutée une solution de soude 1N jusqu'à pH 8-9 et extrait avec du dichlorométhane. Après séchage sur sulfate de sodium, filtration et concentration de la phase organique, 1,46 g d'un solide blanc pur est obtenu (rendement 59%).

5

L'analyse RMN ^1H ($\text{CDCl}_3 \text{ d}_3$, 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 7 (d, $J = 0,9$ Hz, 1H) ; 6,89 (s_{élargi}, 1H) ; 3,9 (s, 3H) ; 3,3 (s, 3H).

10

L'analyse RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 129 ; 128,8 ; 43,3 ; 35,4

L'analyse en FIA/ESI $^{+-}$ /MS conforme au produit attendu était la suivante :

M/Z : 161 (M+H) $^+$

15

Etape n°3 : Préparation du sel de méthosulfate de 2-méthylsulfonyl-1,3-diméthylimidazolinium

Dans un ballon, on a introduit 0,5 g de 2-méthylsulfonyl-1-méthylimidazole (0.0031 mol), 2,96 ml de diméthylsulfate (0.031 mol) et 7 ml d'acétate d'éthyle. Le mélange hétérogène à l'origine a été laissé à 45°C pendant 8 heures. Le précipité obtenu est alors filtré puis lavé plusieurs fois à l'acétate d'éthyle. Le solide blanc alors obtenu est séché sous vide en présence de P_2O_5 ; 0,55 g d'un solide blanc a été obtenus (rendement 61%).

25

L'analyse RMN ^1H (DMSO d_6 , 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 8,34 (s, 2H) ; 4,11 (s, 6H) ; 3,74 (s, 3H) ; 3,38 (s, 3H).

L'analyse RMN ^{13}C ($\text{D}_2\text{O d}_2$, 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 127,3 ; 55,8 ; 44,6 ; 38,6

30

L'analyse en FIA/ESI $^{+-}$ /MS conforme au produit attendu était la suivante :

M/Z : 175 (M) $^+$

Etap n°4 : Préparation du (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-ylidène)-hydrazone .

- Dans un ballon, on a introduit 0,9 g du sel de méthosulfate de 2-methylsulfonyl-1,3-diméthylimidazolinium (0.00315 mol), 0,306 ml d'hydrazine hydrate (0,00630 mol), 0,4 ml de triéthylamine et 5,4 ml d'éthanol. Le mélange homogène à l'origine a été laissé à température ambiante pendant 1,5 heures sous argon. Après avoir concentré le milieu réactionnel, quelques millilitres d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec un volume conséquent de 1-butanol. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée. L'huile ainsi obtenue est reprise par de l'éthanol. Une solution d'acide chlorhydrique dans l'éthanol est alors ajoutée. Un précipité blanc est obtenu par filtration. Après séchage sous vide en présence de P_2O_5 , 0,57 g d'un solide blanc pur a été obtenu (rendement 73 %).
15. L'analyse RMN 1H (DMSO d_6 , 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 8,20 (s élargi, 2H échangeables) ; 7,61 (s, 2H) ; 3,83 (s, 6H).

L'analyse RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu était la suivante : 121,7 ; 35,3

20. L'analyse en FIA/ESI $^{+}$ /MS conforme au produit attendu était la suivante :
M/Z : 127 ($M+H$) $^{+}$

Analyse élémentaire :

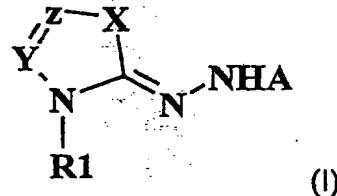
| % | C | H | N | O | Cl |
|---------|-------|------|-------|------|-------|
| calculé | 24,20 | 5,80 | 22,57 | 4,51 | 42,92 |
| trouvé | 20,52 | 4,95 | 21,42 | 4,76 | 43,12 |

25. Le produit obtenu contient 3,3 molécules d'HCl et 0,7 molécule d'eau.

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour la teinture de fibres kératiniques comprenant dans un milieu approprié à la teinture de ces fibres,

- 5 • à titre de base d'oxydation, au moins un composé du type hydrazone de formule (I) suivante ou le sel d'addition avec un acide ou une base correspondant



dans laquelle

- X représente un atome de soufre ou NR₃, Y représente un atome d'azote ou CR₂, et Z représente un atome d'azote ou CR₄;
 - A représente un atome d'hydrogène ; un radical acyle , un radical alkylsulfonyle en C₁-C₄ ou un radical arylsulfonyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par un méthyl, un alkoxy en C₁-C₂ ou un carboxyl,
 - R₁ et R₃ représentent, chacun séparément, une chaîne carbonée en C₁-C₁₁, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée, pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, éventuellement aromatique, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogène ou de soufre, par un groupe SO₂ à l'exception du carbone lié directement à l'atome d'azote ou de carbone du cycle; les radicaux R₁ et R₃ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
 - R₂ et R₄ représentent, chacun séparément un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié, pouvant former un cycle carboné ayant de 3 à 6 chaînons, éventuellement aromatique, un ou plusieurs atomes de carbone des radicaux alkyle ou alcényle pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote; de soufre ou d'halogène, ou par un groupement SO₂,
- avec les conditions suivantes
- lorsque X = NR₃ ou S et Z = CR₄ alors Y= CR₂ ou N,

- lorsque Z = N, alors X = S et Y = CR₂,

et

- au moins un coupleur ou le sel d'addition avec un acide correspondant.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle A représente l'hydrogène ; un radical acyle ; un radical méthylsulfonyle ; un radical phénylsulfonyle ; un radical toluylsulfonyle.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle R₁ et R₃ représentent un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement substitué, carboxyl ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C₁-C₄, carboxy, sulfonyle ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C₁-C₄, carboxy, sulfonyle ; un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical (CH₂)_p-T-(CH₂)_q-VR' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle.

4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle R₁ et R₃ représentent un radical méthyle ; éthyle ; isopropyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; 2-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 4-méthoxyphényle ; 2-hydroxyphényle ; 3-hydroxyphényle ; 4-hydroxyphényle ; benzyle ; les hétérocycles choisi parmi pyridyle, imidazolyle, pyrimidinyle.

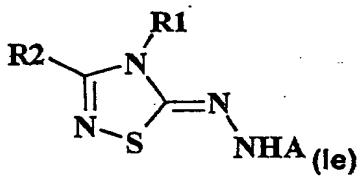
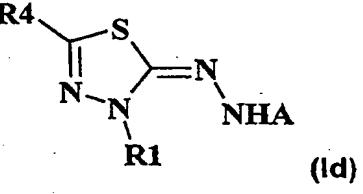
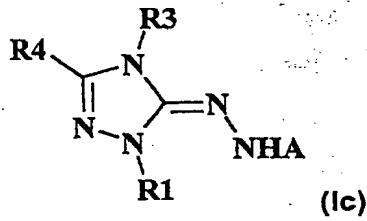
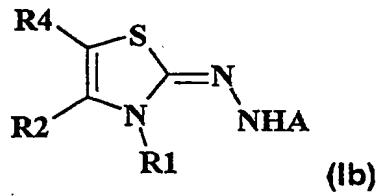
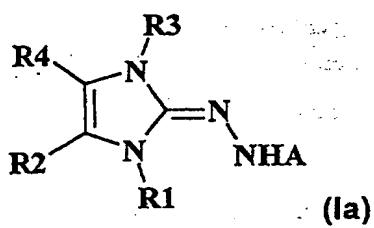
5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R₁ et R₃ représentent un méthyle ; éthyle ; phényle ; 2-méthoxyphényl ; 2-hydroxyphényl ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyéthyle.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R₂ et R₄ représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle pouvant être substitué par un hydroxy, amino ou halogène ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, hydroxy, amino, alcoxy, carboxyl, trifluorométhyle, sulfonique ; un benzyle pouvant être substitué par un alcoxy ou hydroxy ; un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle ; un radical alcoxy ; un radical phosphonyle ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical sulfonamide ; un radical uréido ; un radical sulfonylamino.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle R₂ et R₄ représentent l'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle ; un radical alkyl substitué choisi parmi trifluorométhyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; le benzyle ; un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; 2-méthoxybenzyle ; 4-méthoxybenzyle ; 2-hydroxybenzyle ; 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle ; un radical méthoxy ; un radical acyle ; un radical amino.

8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle R₂ et R₄ représentent l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; trifluorométhyle ; phényle ; pyrrolidinyle ; hydroxyméthyle ; hydroxyéthyle ; aminométhyle ; aminoéthyle ; méthoxy ; amino.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composés de formule (I) présentent l'une des formules suivantes



15

dans lesquelles les groupes R₁, R₂, R₃, R₄ et A sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le coupleur est choisi parmi les métaphénylenediamines, les métaminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont, chacun, présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, et le ou les coupleurs sont présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comprenant de plus une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle la base d'oxydation additionnelle est présente en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comprenant de plus un colorant direct.

15 15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, et qu'on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant.

20 16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les systèmes d'oxydation enzymatique.

25 17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel le système d'oxydation enzymatique est choisi parmi les peroxydases, le cas échéant en présence d'au moins un donneur pour ces peroxydases, les oxydoréductases à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ces oxydoréductases, et les oxydoréductases à 4 électrons.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 sur les fibres.

20. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle

que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

21. Produit coloré susceptible d'être obtenu par réaction d'au moins un composé de formule (I) et un coupleur tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 et au moins un agent oxydant.

5 22. Nouveaux composés de formules (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie) telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 FA 604192
 FR 0103538

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI | | |
|--|--|----------------------------------|---|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | | | |
| D, X | GB 1 219 035 A (THERACHEMIE) 13 janvier 1971 (1971-01-13) * page 2, colonne de gauche, ligne 45 – colonne de droite, ligne 73; revendications 1,3,4,18 * | 1,15,22 | A61K7/13 C07D233/88 C07D277/50 C07D249/14 C07D285/08 C07D285/125 | | |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 197948 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1979-87177B XP002188483 & SU 649 708 A (GORELIK M V), 23 mai 1979 (1979-05-23) * composé du BRN (Beilstein Registry Number) : 607324 (1,3-dimethyl-1,3-dihydro-imidazol-2-one hydrazone) * * abrégé * | 22 | | | |
| X | US 5 518 891 A (SUKHOTIN ALEXEI ET AL) 21 mai 1996 (1996-05-21) * revendications 1,3 * | 22 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) | | |
| X | DD 295 366 A (UNIV ERNST MORITZ ARNDT) 31 octobre 1991 (1991-10-31) * page 1 * | 22 | A61K C09B C07D | | |
| X | S. HÜNIG ET AL: "Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung, II" JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE., vol. 609, 1957, pages 160-172, XP001058975 VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE ISSN: 0075-4617 * page 160 – page 164; exemples I-III, VIII, IX, XI, XXIV * | 22 | | | |
| 3 | | -/- | | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examinateur | | | |
| 28 janvier 2002 | | Voyiazoglou, D | | | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | | | |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date ou déposé ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | | | | |



2822062

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 604192
FR 0103538

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | S. HÜNIG ET AL: "Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung, VIII" JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE., vol. 623, 1959, pages 191-201, XP008000099 VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE ISSN: 0075-4617 * page 193 - page 194; exemples IX,X,XI,XII * | 22 | |
| X | S. HÜNIG ET AL: "Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung, XVIII" JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE., vol. 647, 1961, pages 66-76, XP008000100 VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE ISSN: 0075-4617 * page 66 - page 70; exemples II,III,XII,XIV,XVIII * | 22 | |
| X | S. HÜNIG ET AL: "Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung, XVII" JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE., vol. 641, 1961, pages 104-112, XP008000101 VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM., DE ISSN: 0075-4617 * page 106 - page 107; exemples XI,XII,XIV,VI * | 22 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| A | DE 22 27 214 A (UREAL) 14 décembre 1972 (1972-12-14) * revendications 1,4 * | 1,15 | |
| 3 | | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur |
| | | 28 janvier 2002 | Voyiazoglou, D |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

